

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-181347

⑤ Int. Cl.

C 08 L 23/26

C 08 K 3/04

3/08

3/22

C 08 L 23/26

51/06

H 01 B 1/20

H 01 C 7/02

識別記号

KEC

CAH

CAH

CAH

KDZ

LLD

庁内整理番号

A-6609-4J

B-6609-4J

6681-4J

Z-8222-5E

2109-5E

③ 公開 昭和62年(1987)8月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

④ 発明の名称 導電性樹脂組成物

① 特 願 昭61-23580

② 出 願 昭61(1986)2月4日

② 発 明 者 長 井 陽 三 茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
 ② 発 明 者 山 口 章 夫 茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
 ② 発 明 者 上 森 一 好 茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
 ① 出 願 人 日東電気工業株式会社 茨木市下穂積1丁目1番2号

明 細 書

1. 発明の名称

導電性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

ポリオレフィン系ポリマーと脂肪族不飽和カルボン酸もしくはその無水物とのグラフト共重合体と、導電性物質を含有する導電性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は正の抵抗温度係数(所謂「PTC特性」)を有する導電性樹脂組成物および該組成物を形成して得られるPTC特性を有する電気素子(エレメント)に関する。

(従来の技術)

電気回路の保護には過電流による熔断作用を利用する電流ヒューズが多用されているが、このヒューズは再度使用することができない欠点がある。

このため、近年、再使用可能なエレメントとして、例えば、ポリエチレンのようなポリオレフィン系ポリマーとカーボン粉末、金属粉末等の導電

性粉末との混合物から成形したものが提案された。

このエレメントは上記混合物の有するPTC特性を利用するもので、電気回路に接続使用され、回路に過電流が流れた場合には、該過電流による回路の温度上昇を感知することにより、電気抵抗が急激に増大し、それによって回路に流れる電流を小さくして該回路を保護するものである。そして、回路に過電流が流れた場合でも、熔断現象を生ずるものではないので再使用し得るものである。

(発明が解決しようとする問題点)

ところで、上記エレメントを電気回路に組み込むに際しては、このエレメントを少なくとも2つの電極(例えば、金箔箔、金箔板)と確実に電気的接続を行なう必要がある。

一方、電気回路に組み込まれたエレメントはそれが作動しない状態における電気抵抗値が、回路全体の抵抗に比べ極力小さなことが要求される。

上記ポリマー成分と導電性粉末の混合物から成るエレメントの抵抗値を小さくするには、導電性粉末の含有量を増加させればよいことが判明して

いる。しかしながら、このエレメントは元々、電極構成成分としての金属材料との接着性が乏しいばかりでなく、導電性粉末含有量の増加に伴って、接着性がますます低下する。

かような事情から、上記エレメントはエレメント本来の特性としては使われているにも拘らず、接着性の乏しさの故に、広範な普及には至っていない。

従って、本発明は PTC 特性を損なうことなく、電極構成成分としての金属材料との接着性に優れたエレメント^{（1）}成形するのに好適な組成物を開発し、実用性あるエレメントの提供を可能とすることにより、上記従来の問題を解消することを目的とする。

（問題点を解決するための手段）

本発明者達は上記問題を解決すべく種々検討の結果、特定のグラフト共重合体と導電性物質を混合することにより、PTC 特性を損なうことなく、電極構成成分としての金属材料との接着性を改善できることを見出し、本発明を完成するに至った。

ン酸或いは無水イタコン酸が好適に用いられる。

グラフト共重合体におけるグラフト率はポリオレフィン系ポリマーにグラフト共重合せしめる不飽和カルボン酸の種類に応じて変え得るが、通常は 0.01 ~ 5 % である。なお、このグラフト率は下記の式 (I) により算出された値である。

$$\text{グラフト率(\%)} = \frac{\text{ポリオレフィン系ポリマーにグラフト共重合せしめられた不飽和カルボン酸の重量}}{\text{ポリオレフィン系ポリマーの重量}} \times 100$$

..... (I)

このグラフト共重合体は、例えばポリオレフィン系ポリマーを不飽和カルボン酸もしくはその無水物溶液中に浸漬し、重合開始剤を添加して加熱重合する方法、或いはポリオレフィン系ポリマーに放射線を照射して該ポリマーを活性化せしめ、次いで不飽和カルボン酸もしくはその無水物と接触させて重合する方法等、種々の方法によって得ることができる。なお、グラフト共重合は不飽和

即ち、本発明に係る PTC 特性を有する導電性樹脂組成物は、ポリオレフィン系ポリマーと脂肪族不飽和カルボン酸もしくはその無水物とのグラフト共重合体と、導電性物質を含有することを特徴とするものである。

本発明に用いられるグラフト共重合体は、ポリオレフィン系ポリマーと脂肪族不飽和カルボン酸もしくはその無水物をグラフト共重合せしめたものである。

上記ポリオレフィン系ポリマーの好適な具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体等を挙げることができる。

また、これらポリオレフィン系ポリマーとグラフト共重合せしめられる脂肪族不飽和カルボンもしくはその無水物は特に限定されるものではないが、グラフト共重合の容易さ等の観点から、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、イタコ

カルボン酸 1 種のみを共重合させても良く、或いは 2 種以上を混合して共重合させてもよい。

本発明の導電性樹脂組成物は、上記グラフト共重合体と導電性物質を含有するもので、両者の配合割合は種々変え得るが、通常はグラフト共重合体 100 重量部に対し、導電性物質 20~120 重量部である。

上記導電性物質は通常、粒体或いは粉体として用いられ、その具体例として、銅粉等の金属粉、酸化アルミニウム等の金属酸化物粉末或いはカーボン粉末等を挙げることができる。これら粉粒体の粒径および表面積は、種々変えられるが、カーボン粉末の場合は平均粒径 10~200 ミリミクロン、表面積 20~300 m²/g とするのが好適である。

本発明は上記グラフト共重合体の使用により、PTC 特性を損なうことなく、電極構成成分としての金属材料との接着性を改善するものであるが、該共重合体は少量の使用でその目的を達成できることが判明した。

また、本発明においてはグラフト共重合体の使用量を抑制し、組成物から成形されるエレメントおよび該エレメントに電極を取り付けたサーミスタを低価格で提供するため、グラフト共重合体と熱可塑性樹脂を併用し、これら二者に導電性物質を配合することによっても、所謂の目的を達成し得る。この熱可塑性樹脂としては、特に限定されることがなく、ポリオレフィン系、フッ素樹脂系、ポリアミド系等種々のものが使用できるが、グラフト共重合体との相溶性の観点から、ポリオレフィン系のものが好適である。

また、上記の如く、グラフト共重合体と熱可塑性樹脂を併用する場合に、接着性の維持のため、これら二者の合計重量中に占るグラフト共重合体の割合を0.1重量%以上とする。更に、これら二者併用系における導電性物質の配合割合は、グラフト共重合体および熱可塑性樹脂二者の合計100重量部に対し、通常20~120重量部である。

本発明においては、グラフト共重合体のベースであるポリオレフィン系ポリマー或いは該共重合

ンデックス0.4 g/10minの高密度ポリエチレンとアクリル酸とのグラフト共重合体(グラフト率4%)を用いる以外は全て実施例1と同様に作業して、PTC特性を有する導電性樹脂組成物を得た。

実施例3

比重0.91、メルトインデックス11 g/10minのポリプロピレン95部、該ポリプロピレンと無水マレイン酸とのグラフト共重合体(グラフト率1%)5部、カーボンブラック粉末85部および酸化防止剤1部を計量し、実施例1と同様に作業して、PTC特性を有する導電性樹脂組成物を得た。

なお、カーボンブラックおよび酸化防止剤は実施例1と同じものを用いた。

実施例4

高密度ポリエチレンとグラフト共重合体の配合量を共に50部とする以外は全て実施例1と同様に作業して、PTC特性を有する導電性樹脂組成物を得た。

実施例5

高密度ポリエチレン95部、該ポリエチレンと

体と併用される熱可塑性樹脂が架橋されていてもよく、更に適量の酸化防止剤、難燃剤、充てん剤、着色剤等任意の添加剤を含有せしめてもよい。

(実施例)

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。なお、各成分の配合量を示す「部」は全て「重量部」を意味する。

実施例1

比重0.95、メルトインデックス0.4 g/10minの高密度ポリエチレン95部、該ポリエチレンと無水マレイン酸とのグラフト共重合体(グラフト率1%)5部、平均粒径58ミリミクロン、表面積30m²/gのカーボンブラック粉末85部、および酸化防止剤テトラキス-(メチレン-3(3',5'-ジ-ターシャリーブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン1部を計量し、120~200℃に加熱したミキシングロールで良く混練して導電性樹脂組成物を得た。

実施例2

グラフト共重合体として比重0.95、メルトイ

無水マレイン酸とのグラフト共重合体(グラフト率0.5%)5部、カーボンブラック粉末85部、平均粒径1ミクロンの水酸化アルミニウム50部、および酸化防止剤1部を計量し、その後実施例1と同様に作業して、PTC特性を有する導電性樹脂組成物を得た。なお、高密度ポリエチレン、カーボンブラックおよび酸化防止剤は実施例1と同じものを用いた。

実施例6

高密度ポリエチレンと無水マレイン酸とのグラフト共重合体100部、カーボンブラック粉末85部および酸化防止剤1部を計量し、その後実施例1と同様に作業して、PTC特性を有する導電性樹脂組成物を得た。なお、グラフト共重合体、カーボンブラックおよび酸化防止剤は各れも実施例1と同じものを用いた。

比較例

高密度ポリエチレン100部、カーボンブラック89部および酸化防止剤1部を計量し、その後実施例1と同様に作業して、PTC特性を有する導

電性樹脂組成物を得た。

上記実施例および比較例で得た導電性樹脂組成物の接着力を測定して得た結果を、第1表に示す。

第 1 表

	接着力 (g/1cm ²)
実施例 1	2160
2	1110
3	1860
4	1440
5	1380
6	1900
比較例	550

なお、接着力の測定方法は下記のとおりである。

〔接着力〕

各実施例および比較例で得た組成物をプレス機により温度 200℃、圧力 10 kg/cm² の条件で 30 分間加熱加圧した後室温まで冷却し、厚さ 0.5 mm のシート状エレメントを得る。次いで、該エレメントの両面に厚さ 35 μm の電解銅箔を各々配置し、上記と同条件でエレメントと銅箔を熱接着する。

レフィン系ポリマーと脂肪族不飽和カルボン酸から成るグラフト共重合体と導電性物質を必須成分とすることにより、前記実施例および比較例からも判るように、良好な PTC 特性を有しているばかりでなく、電極構成成分としての金属材料との接着力に優れているという顕著な効果を奏するものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る導電性樹脂組成物および従来品の PTC 特性を示すグラフである。

特許出願人

日東電気工業株式会社

代表者 鎌 田 五 朗

その後、これを巾 1 cm に切断して試料とし、温度 25℃、引張り速度 50 mm/min の条件で 180° ビーリング法により、エレメントと銅箔との接着力を測定した。

次に、実施例 1 および比較例によって得た導電性樹脂組成物の PTC 特性を第 1 図に示す。第 1 図中における曲線 A は実施例 1 の組成物の PTC 特性を、曲線 B は比較例の組成物の PTC 特性を各々示している。この PTC 特性の測定は下記のとおりである。なお、実施例 2～6 の組成物の PTC 特性は図示を省略するが、これら組成物も実施例 1 の組成物と同様に良好な PTC 特性を有することが確認されている。

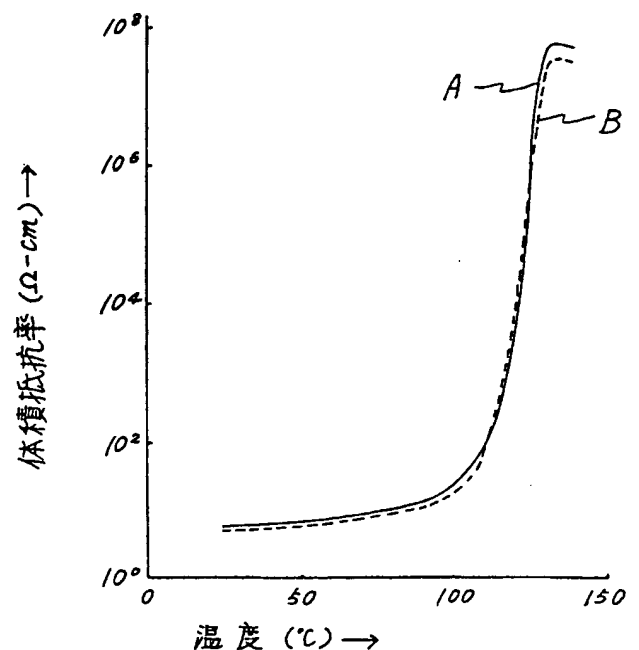
〔PTC 特性〕

接着力試験に供したと同様な銅箔付きエレメントを 25℃/10 min の昇温速度で加熱しながら、各温度における該エレメントの体積抵抗率を測定した。

〔発明の効果〕

本発明は上記のように構成されており、ポリオ

第 1 図



BEST AVAILABLE COPY